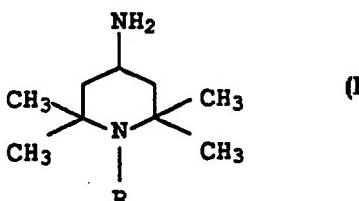


PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08K 5/3435, C08G 69/48		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/28443 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Oktober 1995 (26.10.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01349		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 12. April 1995 (12.04.95)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: P 44 13 177.1 15. April 1994 (15.04.94) DE P 44 29 089.6 17. August 1994 (17.08.94) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): WEINERTH, Klaus [DE/DE]; Trifbrunnenweg 49, D-67434 Neustadt (DE). MELL, Karlheinz [DE/DE]; Dackenheimer Strasse 2, D-67067 Ludwigshafen (DE). MATTHIES, Paul [DE/DE]; Trübnerstrasse 59, D-69121 Heidelberg (DE). BEER, Ludwig [DE/DE]; Mundenheimer Strasse 160, D-67061 Ludwigshafen (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: INHERENTLY LIGHT- AND HEAT-STABILIZED POLYAMIDES			
(54) Bezeichnung: INHÄRENT LICHT- UND HITZESTABILISIERTE POLYAMIDE			
			
(57) Abstract			
The invention relates to a process for the production of inherently light- and heat-stabilized polyamides, in which polymerisation and polycondensation take place in the presence of at least one tri-acetone diamine compound of formula (I), wherein R is hydrogen or hydrocarbon groups with 1-20 carbon atoms, preferably alkyl groups with 1-18 carbon atoms, or a benzyl group.			
(57) Zusammenfassung			
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von inhärent licht- und hitzestabilisierten Polyamiden, wobei die Polymerisation bzw. Polykondensation in Gegenwart von mindestens einer Triacetondiamin-Verbindung der Formel (I) durchgeführt wird, wobei R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Alkylgruppen mit 1 bis 18 C-Atomen, oder eine Benzylgruppe bedeutet.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Inhärent licht- und hitzestabilisierte Polyamide

Die Erfindung betrifft verbesserte Polyamide. Insbesondere be-
5 trifft die Erfindung inhärent licht- und hitzestabilisierte Poly-
amide. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstel-
lung dieser Polyamide und ihre Verwendung.

Die Hitzebeständigkeit von Polyamiden, u. a. auch von Polyamid 6
10 und Polyamid 66, ist für manche Anwendungen nicht ausreichend. So
können sich z. B. Probleme bei der Anfärbung durch chemische Ver-
änderungen (oxidativ/thermische Schädigung) der Polymere bei Hit-
zefixier-(Heat Setting-)prozessen von Teppichfäden oder textilen
Flächengebilden ergeben. Diese Probleme können endlose oder ge-
15 schnittene Fäden (Stapelfasern) betreffen. Es ist bekannt, den
Polyamiden Stabilisatoren zur Verbesserung dieser Eigenschaften
zuzusetzen. Ein derartiger Zusatz kann vor, während oder nach der
Polymerisation erfolgen, z. B. auch erst während der Verarbei-
tung. Die üblichen bekannten Stabilisatoren werden dem Polymeren
20 beigemischt und sind nicht an die Polymerkette gebunden. Sie kön-
nen daher bei der Verarbeitung oder im Gebrauch mehr oder minder
leicht aus dem Polymeren auswandern, verdampfen oder ausgewaschen
werden, so daß sich die Wirksamkeit der Stabilisierung in uner-
wünschter Weise vermindert und Verunreinigungen an die Umgebung
25 (Luft, Färbebad) abgegeben werden können.

DE-OS 20 40 975, Sankyo Co. Ltd., beschreibt die Stabilisierung
synthetischer Polymere, u. a. auch von Polyamiden, mit 4-Aminopi-
peridin-Derivaten. Unter der Vielzahl der dort aufgeführten
30 4-Aminopiperidin-Derivate ist auch 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpi-
peridin offenbart (vgl. Seite 8, Nr. 32 der Druckschrift). Jedoch
wird dieses Piperidin-Derivat weder besonders hervorgehoben noch
wird es in einem Beispiel verwendet. Gemäß dieser Druckschrift
werden die 4-Aminopiperidin-Derivate mit den fertigen Polymeren
35 vermischt, ohne daß diese an die Polymerkette gebunden sind.

DE-PS 39 32 912, Sandoz, betrifft Polyamide, die im Molekül Reste
mit sterisch gehinderten Aminogruppen, insbesondere 2,2,6,6-Te-
tramethylpiperidyl-4-Reste enthalten. Die Anzahl der Reste be-
40 trägt im Mittel 5 bis 200 pro Polyamidmolekül. Gemäß der Patent-
schrift eignen sich diese Polyamide u. a. zur Verbesserung der
Anfärbbarkeit von Polyamiden und als Lichtstabilisatoren für
Kunststoffe; sie sollen diesen dafür in Mengen von 1 - 10 Gew.-%
zugesetzt werden und insbesondere in der Schmelze eingemischt
45 werden.

2

In einem Aufsatz in Poly. Deg. and Stab. 21, 251 - 262 (1988), wird beschrieben, daß die Lichtbeständigkeit von Polyamid 66 durch einen Zusatz von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol (TMP) verbessert wird. Bei einer Nachkondensation des TMP-haltigen Po-
lyamid 66 in der Schmelze bei 275°C unter Wasserdampfatmosphäre habe, wie die Autoren annehmen, TMP mit den Carboxyl-Endgruppen des Polyamids reagiert (s. S. 259 des Aufsatzes). Allerdings gebe es Anzeichen für eine (unerwünschte) Vernetzung während der spä-
teren Stadien der Belichtung.

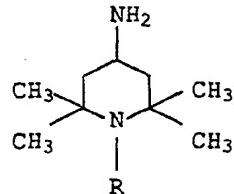
10

Es ist bekannt, Amine oder Mono- oder Dicarbonsäuren als Ketten-
regler bei der Polymerisation von Polyamiden zu verwenden, wobei in der Praxis weit überwiegend Monocarbonsäuren für diesen Zweck eingesetzt werden.

15

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, inhärent licht- und hitzestabilisierte Polyamide und Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen. Es wurde gefunden, daß Polyamide durch einen schon vor Beginn oder im Verlauf der Polymerisation erfol-
genden Zusatz von Triacetondiamin-Verbindungen der Formel

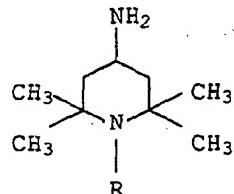
25



gegen Licht- und Hitzeschädigung stabilisiert werden können.

Hierbei bedeutet R Wasserstoff (4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) oder Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Alkylgruppen (4-Amino-1-alkyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) mit 1 bis 18 C-Atomen, oder eine Benzylgruppe. Somit betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Poly-
amiden, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bzw. Poly-
kondensation von Ausgangsmonomeren in Gegenwart von mindestens einer Triacetondiamin-Verbindung der Formel

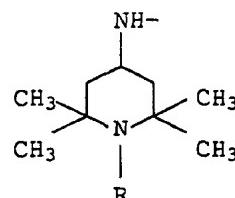
40



45

durchgeführt wird, wobei R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Alkylgruppen mit 1 bis 18 C-Atomen, oder eine Benzylgruppe bedeutet. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den 5 Unteransprüchen beschrieben. Weiterhin betrifft die Erfindung ein inhärent licht- und hitzestabilisiertes Polyamid, das durch einen an die Polymerkette chemisch gebundenen Aminrest der Formel

10



15

gekennzeichnet ist, wobei R die obengenannte Bedeutung hat. Bevorzugte erfindungsgemäße Polyamide sind in den entsprechenden Unteransprüchen definiert.

20 Die Triacetondiamin-Verbindung wird den Ausgangsmonomeren oder der polymerisierenden Reaktionsmischung zugesetzt und wird durch Reaktion seiner primären Aminogruppe mit den Ausgangsmonomeren bzw. mit den Carboxylgruppen des entstehenden Polyamids an das Kettenende der Polymerkette gebunden. Die sekundäre Aminogruppe 25 der Triacetondiamin-Verbindung reagiert dabei wegen sterischer Hinderung nicht. Somit wirkt die Triacetondiamin-Verbindung auch als Kettenregler.

Durch die chemische Bindung der Triacetondiamin-Verbindung an die 30 Polymerkette des Polyamids werden inhärent stabilisierte Polyamide erhalten. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet somit den Vorteil, daß ein ansonsten für das Einmischen eines Stabilisators in das Polyamid benötigter gesonderter Verfahrensschritt nicht mehr erforderlich ist. Hiermit entfallen Probleme bzw. Qualitäts- 35 minderungen, wie sie beim Einmischen eines Stabilisators nach oberflächlicher Aufbringung auf das Polyamidgranulat, durch Unverträglichkeit, Viskositätsabbau, Auswandern, Verdampfen oder Auswaschen des Stabilisators oder eine doppelte Beanspruchung wie z. B. beim Einkonfektionieren entstehen können. Durch das 40 erfindungsgemäße Verfahren werden die Polyamide durch die Triacetondiamin-Verbindung gegen Schädigung durch Hitzeeinwirkung und Thermooxidation bei der Verarbeitung und im Gebrauch geschützt.

Die Polymerisation bzw. Polykondensation der Ausgangsmonomere in 45 Gegenwart der Triacetondiamin-Verbindung wird vorzugsweise nach den üblichen Verfahren durchgeführt. So kann die Polymerisation des Caprolactams in Gegenwart von Triacetondiamin (R = H) bei-

spielsweise nach den in DE 14 95 198 und DE 25 58 480 beschriebenen kontinuierlichen Verfahren erfolgen. Die Polymerisation von AH-Salz in Gegenwart von Triacetondiamin kann nach dem üblichen diskontinuierlichen Verfahren (siehe: Polymerization Processes S. 5 424 - 467, insbesondere S. 444 - 446, Interscience, New York, 1977) oder nach einem kontinuierlichen Verfahren, z. B. gemäß EP 129 196, erfolgen. Grundsätzlich können die Triacetondiamin-Verbindung und die Ausgangsmonomeren getrennt oder als Gemisch dem Reaktor zugeführt werden. Vorzugsweise führt man die Triaceton-diamin-Verbindung nach einem vorgegebenen Menge-/Zeit-Programm zu.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Ausgangsmonomere Caprolactam oder mindestens eine 15 Dicarbonsäure A ausgewählt aus Adipinsäure, Sebacinsäure und Terephthalsäure und mindestens ein Diamin ausgewählt aus Hexamethylendiamin und Tetramethylendiamin, oder Dicarbonsäure-Diamin-Salze davon, polymerisiert bzw. polykondensiert. Besonders bevorzugt ist Caprolactam. Als Dicarbonsäure A besonders bevorzugt sind Adipinsäure und Terephthalsäure. Bei entsprechender Auswahl der Ausgangsmonomeren führt die Polymerisation bzw. Polykondensation zu den bevorzugten Polyamiden Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 46 oder Polyamid 610.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Triacetondiamin-Verbindung den Ausgangsmonomeren in einer Menge von 0,03 bis 0,8 Mol-%, vorzugsweise von 0,06 bis 0,4 Mol-%, jeweils bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids zugesetzt. Diese Mengenangabe bezieht sich beispielsweise bei der Herstellung von Polyamid 6 30 auf 1 Mol Caprolactam oder bei der Herstellung von Polyamid 66 auf 0,5 Mol AH-Salz. Es wurde festgestellt, daß bei Mengen von unter 0,03 Mol-% keine ausreichende Stabilisierung erreicht wird, wohingegen bei Mengen über 0,8 Mol-% der gewünschte Polymerisationsgrad wegen der Reglerwirkung der Triacetondiamin-Verbindung 35 nicht erreicht wird.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die Triacetondiamin-Verbindung mit mindestens einem der üblichen Kettenregler kombiniert. Geeignete Kettenregler sind z. B. Monocarbon-säuren wie Essigsäure, Propionsäure und Benzoesäure. Hierbei werden die Kettenreglerkombination und die angewandten Mengen u. a. 40 nach dem gewünschten Amino-Endgruppengehalt des Endproduktes und nach der gewünschten Schmelzestabilität ausgewählt. Der Amino-Endgruppengehalt richtet sich dabei nach der gewünschten Anfärbbarkeit der Fäden bzw. Fasern. Die Schmelzestabilität richtet 45

sich nach den praktischen Erfordernissen bei der Verarbeitung der Produkte, insbesondere bei der Verspinnung.

Vorzugsweise enthält das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
5 hergestellte Polyamid 6 (Polycaprolactam) neben der Triacetondiamin-Verbindung Dicarbonsäuren B als Kettenregler. Insbesondere bei Polyamid 6 besitzen derartige Produkte neben der erforderlichen Schmelzestabilität, der gewünschten Anfärbbarkeit der Fäden bzw. Fasern und einer guten Licht- und Hitzestabilität außerdem
10 eine verbesserte Festigkeit der dabei erhaltenen Fäden, insbesondere beim Schnellspinnen mit sehr hohen Geschwindigkeiten.

Die als Kettenregler in Kombination mit der Triacetondiamin-Verbindung eingesetzten Dicarbonsäuren B können gleich den als
15 Dicarbonsäure A eingesetzten Dicarbonsäuren sein oder verschieden davon sein. Sie werden vorzugsweise ausgewählt aus: C₄-C₁₀-Alkan-dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Dodecandisäure; C₅-C₈-Cycloalkandicarbonsäuren, insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure; sowie Benzol- und
20 Naphthalindicarbonsäuren, insbesondere Isophthalsäure, Terephthalsäure und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure. Vorzugsweise setzt man die Dicarbonsäuren B in einer Menge von 0,06 bis 0,6 Mol-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Mol-%, jeweils bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, ein.

25 In einer anderen bevorzugten Ausgestaltung wird die Polymerisation bzw. Polykondensation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart mindestens eines Pigments durchgeführt. Bevorzugte Pigmente sind Titandioxid oder farbgebende Verbindungen anorganischer oder organischer Natur. Die Pigmente werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gewichtsteile, insbesondere 0,02 bis 2 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamid, zugegeben. Die Pigmente können dem Reaktor mit den Ausgangsstoffen oder getrennt davon zugeführt werden. Durch die Verwendung der Triacetondiamin-Verbindung (auch als Kettenreglerbestandteil) wird die Lichtstabilität des Polymeren deutlich verbessert gegenüber einem Polymeren, das nur Pigment und kein Triacetondiamin enthält.

40 Die Erfindung betrifft auch die Verwendung erfindungsgemäßer, inhärent licht- und hitzestabilisierter Polyamide zur Herstellung von Fäden, Fasern oder Folien. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Fäden auf der Basis von Polycaprolactam durch Schnellspinnen bei Abzugsgeschwindigkeiten von mindestens 4000 m/min sowie die daraus hergestellten Fäden. Darüber hinaus umfaßt die Erfindung die Verwendung erfindungsgemäß hergestellter Fäden zur Herstellung von Fasern und Flächengebilden so-

wie die durch diese Verwendung erhältlichen Fasern und Flächengebilde.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Beispiele erläutert.

5

Allgemeines zu den Beispielen

Die relative Viskosität der Polyamide (Granulat und Fäden) wurde in 1 %iger Lösung (1 g/100 ml) in konzentrierter Schwefelsäure 10 (96 Gew.-%) bei 25°C bestimmt. Die Bestimmung des Endgruppengehalts wurde als acidimetrische Titration durchgeführt. Die Amino-Endgruppen wurden in einer Lösung in Phenol/Methanol 70 : 30 (Gewichtsteile) mit Perchlorsäure titriert. Die Carboxyl-Endgruppen wurden in einer Lösung in Benzylalkohol mit Kalilauge 15 titriert.

Der Gehalt der Polyamide an der Triacetondiamin-Verbindung und ggf. an Dicarbonsäuren kann nach Hydrolyse einer Probe in ver-dünnter Mineralsäure durch Analyse des Hydrolysats nach üblichen 20 Methoden, etwa gaschromatographisch, bestimmt werden.

Die Bestimmung der Hitzebeständigkeit der Polyamidfäden erfolgte unter Bedingungen, die denen von Thermofixierprozessen in Folgebehandlungsstufen wie z. B. Hitzefixieren (Heatsetten) von BCF 25 (bulked continuous filament) oder Spannrahmenfixierung textiler Flächengebilde weitgehend entsprechen. Von den verstreckten Fäden wurden Stränge von jeweils 5 g abgeweift, zusammen mit den Vergleichsmustern auf einer Haltevorrichtung rasch in einen auf 185°C vorgeheizten Umluftofen eingebracht und dort ab Wiedererreichen 30 der in unmittelbarer Probenähe gemessenen Lufttemperatur weiter 120 Sekunden belassen. Anschließend wird die Probe sofort entnommen und bei 20°C Raumtemperatur an der Luft abgekühlt. Zu vergleichende Fäden wurden gemeinsam behandelt.

35 Als Maß der eingetretenen Schädigung wurde (im Vergleich zu einer unbehandelten Probe des gleichen Fadens) die Abnahme der relativen Viskosität und des Aminogruppengehaltes sowie die Zunahme des Carboxylgruppengehaltes bewertet.

40 Die absolute Abnahme der basischen Gruppen wird anschließend zur praxisgerechteren Beurteilung in eine prozentuale Abnahme, bezogen auf die unbehandelte Garnprobe umgerechnet.

Die Höchstzugkraftdehnung wurde mit einem Uster-Tensorapid-I-Meßgerät bestimmt, wobei die Einspannlänge bei vororientierten Fäden (POY) 200 mm, bei verstreckten und texturierten Fäden 500 mm betrug. Die Prüfzeit bis zum Bruch der Fäden lag im Bereich 20±2

Sekunden. Die Vorspannkraft betrug bei POY 0,025 cN/dtex, bei verstreckten Fäden 0,05 cN/dtex.

Die feinheitsbezogene Höchstzugkraft R_H wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$R_H = F_H / T_{t_v}$$

wobei F_H die Höchstzugkraft [cN] und T_{t_v} die Ausgangsfeinheit [dtex] bedeuten. Als Höchstzugkraft wurde der größte Wert bei den Höchstzugkraftdehnungs-Messungen verwendet.

Die Höchstzugkraftdehnung E_H wurde als Verhältnis der Längenänderung Δl bei Erreichen der Höchstzugkraft zur Ausgangslänge l_v der Meßprobe gemäß folgender Gleichung bestimmt:

$$E_H = \Delta l \cdot 100 \% / l_v$$

wobei sich Δl aus der Differenz der Länge der Probe bei Höchstzugkraft, l_H , und der Ausgangslänge l_v errechnet.

Beispiel 1

Als Polymerisationsreaktor wurde ein VK-Rohr nach EP 20946 aus nichtrostendem Stahl, Werkstoff Nr. 1.4541, verwendet. Das VK-Rohr hatte ein Betriebsvolumen von 340 l und wurde mit einem Wärmeträgeröl beheizt.

Eine Mischung aus 100 Gewichtsteilen geschmolzenem Caprolactam, 30 0,5 Gewichtsteilen Wasser und 0,33 Gewichtsteilen Terephthalsäure wurde dem VK-Rohr oben in der ersten Reaktionszone kontinuierlich in einer Menge von 41 kg/h unter Röhren zugeführt. Gleichzeitig wurde Triacetondiamin als separater Strom dem VK-Rohr in der ersten Reaktionszone kontinuierlich in einer Menge von 55 ml/h zugeführt. Die Konzentration an Triacetondiamin betrug damit 0,087 Mol-%, die Konzentration an Terephthalsäure 0,23 Mol-%, jeweils bezogen auf 1 Mol Caprolactam. Die Temperatur der ersten Reaktionszone betrug 266°C; der Druck in der Dampfphase über der ersten Reaktionszone betrug 1,5 bar absolut. Polycaprolactam wurde unten aus dem VK-Rohr ausgetragen, in Granulat übergeführt, mit heißem Wasser extrahiert und getrocknet. Das getrocknete Polymer hatte eine relative Viskosität von 2,70, einen Amino-Endgruppengehalt von 39 meq/kg und einen Carboxyl-Endgruppengehalt von 65 meq/kg.

Das Produkt wurde bei 275°C Schmelztemperatur auf einer Ems-Inventa-Pilotspinnanlage mit 23 g/min pro Düse aus Düsen mit 0,2 mm Lochdurchmesser und 0,6 mm Düsenkanallänge als Galetten-POY schnellgesponnen.

5

Die Geschwindigkeiten betrugen für das 1. Duo 4520 m/min, für das 2. Duo 4530 m/min und den Barmag Craft-Wickler 4500 m/min.

Unterhalb der Düse wurden die Fäden in einem Barmag Blasschacht 10 mit Queranblasung durch einen Luftstrom mit 20°C/65 % relative Feuchte und 0,4 m/sec Geschwindigkeit gekühlt. Die Präparierung erfolgte mit einer handelsüblichen Präparation (Limanol E 100, Fa. Schill & Seilacher, 0,65 % Auflage auf Faden) über Dosierpumpe und keramische Öler im Blasschacht. Das POY hatte folgende 15 Kenndaten: Höchstzugkraftdehnung 72 %, feinheitsbezogene Höchstzugkraft 4,1 cN/dtex, Uster Normaltest U % = 0,6.

Anschließend wurde auf einer Zinser 14 S Streckzwirnmaschine kalt mit einem Streckverhältnis 1 : 1,363 mit 820 m/min nachverstreckt. Die so erhaltenen Fäden hatten eine Höchstzugkraftdehnung von 37 %, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 5,2 cN/dtex und eine Ustergleichmäßigkeit U % (Normaltest) von 0,7. Der Titer war 43,1 f 12 dtex.

25 Die relative Viskosität war 2,70, die Amino-Endgruppenkonzentration betrug 35 und die Carboxyl-Endgruppenkonzentration 63 meq/kg.

Vergleichsbeispiel 1

30

Handelsübliches Polyamid 6 der relativen Viskosität 2,67 ohne Triacetondiamin wurde unter identischen Bedingungen wie im Beispiel 1 versponnen. Das POY hatte folgende Kenndaten: Höchstzugkraftdehnung 73 %, feinheitsbezogene Höchstzugkraft 4,0 cN/dtex, 35 Uster Normaltest U % = 0,6.

Anschließend wurde mit einem Streckverhältnis von 1 : 1,336 kalt nachverstreckt. Die so erhaltenen Fäden hatten eine Höchstzugkraftdehnung von 43 %, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 40 4,8 cN/dtex und eine Ustergleichmäßigkeit U % (Normaltest) von 0,5. Der Titer war 43,8 f 12 dtex. Die relative Viskosität war 2,66, der Gehalt an Amino-Endgruppen betrug 32 meq/kg und an Carboxyl-Endgruppen 53 meq/kg.

45 Die Fäden wurden einer Wärmebehandlung von 120 s in Luft von 185°C unterworfen und zeigten folgende Werte:

Tabelle 1

		Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1
5	relative Viskosität	unbehandelt	2,70
		behandelt	2,45
		Abnahme	- 0,25
10	Amino-Endgruppen (meq/kg)	unbehandelt	35
		behandelt	26
		Abnahme	- 9
		Abnahme (%)	- 26 %
15	Carboxyl-Endgruppen (meq/kg)	unbehandelt	63
		behandelt	67
		Zunahme	+ 4

Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß die erfindungsgemäßen Polyamide 6 nach der Wärmebehandlung eine geringere Abnahme der relativen 20 Viskosität und des Aminogruppengehalts sowie eine kleinere Zunahme des Carboxylgruppengehaltes zeigen als das Polyamid von Vergleichsbeispiel 1 und somit eine bessere Hitzestabilisierung aufweisen.

25 Beispiel 2

Caprolactam wurde in demselben VK-Rohr wie in Beispiel 1 unter Zusatz von 0,38 Mol-% Terephthalsäure, 0,20 Mol-% Triacetondiamin, 0,5 Gew.-% Wasser und 0,3 Gew.-% Titandioxid (als Mattierungsmittel) polymerisiert. Die Polymerisation wurde bei einem Durchsatz von 25 kg/h und einer Temperatur von 255°C in der ersten Reaktionszone unter Normaldruck durchgeführt. Die Arbeitsweise entsprach im übrigen der von Beispiel 1. Das getrocknete Produkt hatte eine relative Viskosität von 2,37, einen Amino-Endgruppengehalt von 45 meq/kg und einen Carboxyl-Endgruppengehalt von 79 meq/kg.

Das Produkt wurde in einem Barmag-Einschneckenextruder aufgeschmolzen und mit 270°C Schmelztemperatur einem Spinnsystem vom Typ Barmag SP 42 zugeführt. Aus einer Fördermenge von 22,6 g/min und Düse sowie der Verwendung von 12-Loch-Spinndüsen mit Kapillarbohrungen von 0,20 mm Durchmesser und 0,60 mm Länge ergab sich bei 4500 m/min Aufspulgeschwindigkeit ein Spinn-(POY-)Titer von 52 f 12 dtex. Nach Passieren eines Blasschachtes mit Querstromanblasung von 0,40 m/sec und Präparierung mit 0,60 bis 0,65 % einer handelsüblichen Präparation (Limanol E 100 von Fa. Schill & Seilacher als 8 %ige Lösung) wurden die Fäden über 2 Galettenduos

10

mit 4510 bzw. 4535 m/min abgezogen. Als Spulkopf wurde ein achsgetriebener Barmag Craft Wickler eingesetzt. Das POY hatte eine Höchstzugkraftdehnung von 65 %, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 4,6 cN/dtex und einen Kochschrumpf von 9 %.

5

Das POY wurde auf einer Streckzwirnmaschine Rieter J5/10a mit 748 m/min kalt streckgezwirnt. Die Anspannung betrug im Vorstreckfeld 0,8 %, das Gesamtstreckverhältnis war 1 : 1,298.

10 Die verstreckten Filamente hatten eine Höchstzugkraftdehnung von 36 %, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 5,2 cN/dtex, einen Titer von 44 f 12 dtex und einen Usterwert U % (Normaltest) von 0,7.

15 Die relative Viskosität wurde mit 2,41, die Amino-Endgruppen wurden mit 42 und die Carboxyl-Endgruppen wurden mit 74 meq/kg bestimmt.

Vergleichsbeispiel 2

20

Handelsübliches Polyamid 6 der relativen Viskosität 2,39, das kein Triacetondiamin enthielt, wurde in der im Beispiel 2 beschriebenen Weise extrudiert. Abkühlung und Präparierung der Fäden erfolgten wie zuvor beschrieben. Aufgespult wurde galettenlos 25 mit 4500 m/min. Das POY hatten eine Höchstzugkraftdehnung von 62 %, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 4,2 cN/dtex und einen Kochschrumpf von 9 %.

Das POY wurde wie in Beispiel 2 kalt nachverstreckt, das Gesamtstreckverhältnis betrug in diesem Fall 1 : 1,279. Die verstreckten Filamente hatten eine Höchstzugkraftdehnung von 34 %, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 4,6 cN/dtex, einen Titer von 43,6 f 12 dtex und einen Uster-Wert U % (Normaltest) von 0,9.

35 Die relative Viskosität der Fäden betrug 2,41, die Amino-Endgruppen wurden mit 25 und die Carboxyl-Endgruppen mit 65 meq/kg bestimmt.

Die Fäden wurden den einer textilen Spannrahmenfixierung entsprechenden Bedingungen (185°C Heißluft, 120 sec) unterworfen und folgende Kennzahlen gemessen:

45

Tabelle 2

			Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2
5	relative Viskosität	unbehandelt	2,41	2,41
		behandelt	2,28	1,84
		Abnahme	- 0,13	- 0,57
10	Amino-Endgruppen (meq/kg)	unbehandelt	42	25
		behandelt	34	13
		Abnahme	- 8	- 12
		Abnahme (%)	- 19%	- 48%
15	Carboxyl-Endgruppen (meq/kg)	unbehandelt	74	65
		behandelt	75	93
		Zunahme	+ 1	+ 28

Tabelle 2 zeigt anschaulich, daß in Gegenwart von Triacetondiamin zu Polyamid 6 polymerisiertes Caprolactam eine bessere Hitzestabilisierung zeigt als das Polyamid 6 von Vergleichsbeispiel 2, das kein Triacetondiamin enthält.

Beispiel 3

25 Nach Beispiel 2, jedoch ohne Zusatz von Titandioxid, hergestelltes Polyamid wurde entsprechend Beispiel 2 schnellgesponnen. Das POY hatte eine Höchstzugkraftdehnung von 64 %, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 4,7 cN/dtex und einen Kochschrumpf von 10 %.

30 Die Verstreckung erfolgte unter den in Beispiel 2 angeführten Bedingungen. Die verstreckten Fäden hatten danach eine Höchstzugkraftdehnung von 37 %, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 5,4 cN/dtex, einen Kochschrumpf von 14 %, eine Ustergleichmäßigkeit U % (Normaltest) von 0,8 und einen Titer von 44 f 12 dtex.

Die relative Viskosität betrug 2,40, die Amino-Endgruppen waren 42 und die Carboxyl-Endgruppen 74 meq/kg.

40 Vergleichsbeispiel 3A/3B

2 Typen von handelsüblichem Polyamid 6 der relativen Viskosität 2,40 (3A) bzw. 2,44 (3B) wurden entsprechend Beispiel 2 schnellgesponnen. Die Spinntemperatur betrug 275°C, die Geschwindigkeit 45 der Galettenduos 4510 bzw. 4520 m/min.

12

Tabelle 3

Das POY hatte folgende Kennzahlen:

		<u>Beispiel 3A</u>	<u>Beispiel 3B</u>
5	Höchstzugkraftdehnung feinheitsbezogene	64%	68%
10	Höchstzugkraft Kochschrumpf	4,4 cN/dtex 8%	4,2 cN/dtex 8%
15	Uster (Normaltest) U%	0,6%	0,5%
20	Titer	51 f 12 dtex	52 f 12 dtex
25	Das POY wurde anschließend auf Streckzwirnmaschinen kalt verstreckt mit den Streckverhältnissen:		
30		1 : 1,257	1 : 1,313
35	und hatte die Daten:		
40	Höchstzugkraftdehnung feinheitsbezogene	44 %	38 %
45	Höchstzugkraft Kochschrumpf	5,0 cN/dtex 11 %	4,8 cN/dtex 12 %
50	Uster (Normaltest) U%	0,6 %	0,8%
55	Titer	45 f 12 dtex	43 f 12 dtex

Nach der Heißluftbehandlung wurden folgende Daten ermittelt:

		Beispiel 3	Vergleich 3A	Vergleich 3B
30	relative Viskosität	unbehandelt behandelt Abnahme	2,40 2,19 - 0,21	2,37 1,93 - 0,44
35	Amino-Endgruppen (meq/kg)	unbehandelt behandelt Abnahme Abnahme (%)	42 34 - 8 - 19 %	24 16 - 8 - 33 %
40	Carboxyl-Endgrupp. (meq/kg)	unbehandelt behandelt Zunahme	74 78 + 4	65 86 + 21

40 Gemäß Tabelle 3 zeigt das erfindungsgemäße Polyamid 6 eine bessere Hitzestabilisierung als die Polyamide 6 der Vergleichsbeispiele.

Beispiel 4

Caprolactam wurde in demselben VK-Rohr wie in Beispiel 1 unter Zusatz von 0,55 Gew.-% (0,375 Mol-%) Terephthalsäure, 0,33 Gew.-% (0,239 Mol-%) Triacetondiamin, 0,5 Gew.-% Wasser und 0,3 Gew.-% Titandioxid polymerisiert. Die Polymerisation wurde bei einem Durchsatz von 25 kg/h und einer Temperatur von 255°C in der ersten Reaktionszone unter Normaldruck durchgeführt. Die Arbeitsweise entsprach im übrigen der von Beispiel 1. Das getrocknete Produkt 10 hatte eine relative Viskosität von 2,42, einen Amino-Endgruppengehalt von 46 meq/kg und einen Carboxyl-Endgruppengehalt von 70 meq/kg. Der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen betrug 0,38 %.

Es wurde entsprechend Vergleichsbeispiel 2 galettenlos bei 4500 15 m/min versponnen, anschließend mit einem Streckverhältnis von 1 : 1,229 kalt verstreckt und mit 600 m/min geschärt.

Das POY hatte eine Feinheit von 52 f 12 dtex, 59 % Höchstzugkraftdehnung und eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 20 4,1 cN/dtex.

Beim Elkometertest (Spaltbreite 45 µm) wurden im Mittel 0,5 Fehler/100 km gemessen.

25 Nach Verstreckung stellte sich eine Höchstzugkraftdehnung von 36 % und eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 4,3 cN/dtex ein. Der Titer betrug 46 f 12 dtex.

Vergleichsbeispiel 4

30

Caprolactam wurde in demselben VK-Rohr wie in Beispiel 4 unter Zusatz von 0,53 Gew.-% (0,361 Mol-%) Terephthalsäure, 0,5 Gew.-% Wasser und 0,3 Gew.-% Titandioxid polymerisiert. Die Polymerisation wurde bei einer Temperatur von 252°C in der ersten Reaktionszone durchgeführt. Die Arbeitsweise entsprach im übrigen der von Beispiel 4. Das getrocknete Produkt hatte eine relative Viskosität von 2,39, einen Amino-Endgruppengehalt von 27 meq/kg und einen Carboxyl-Endgruppengehalt von 92 meq/kg. Der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen betrug 0,32 %.

40

Auf 50 kg obiger Polyamid 6-Schnitzel wurden 165 g Triacetondiamin (TAD) (0,33 Gew.-%) flüssig durch 2ständiges Mischen in einem Rhönradmischer aufgetrommelt.

45 Die Schnitzel enthielten damit die gleiche Menge an TAD in Substanz zugemischt und praktisch den gleichen Terephthalsäure-Gehalt (einpolymerisiert) wie vorstehend beschriebenes Produkt 4;

14

bis auf die Art der TAD-Zugabe stimmten die beiden Produkte über-ein.

Das aufgetrommelle TAD zieht nicht (vollständig) in die Schnitzel 5 ein. Sie bleiben TAD-feucht und von intensivem Amingeruch. Diese Eigenschaft ist bei der Handhabung äußerst nachteilig, auch sind umfangreiche Sicherheitsvorkehrungen erforderlich, da TAD ätzend wirkt.

10 Während der Verweilzeit im Spinnsystem baut in Beispiel 4 die Viskosität normal auf, während sie in Vergleichsbeispiel 4 drastisch abbaut. Vorteilhaft sind auch die bei Beispiel 4 vergleichsweise geringe Änderung von Aminogruppen und extrahierbaren Bestandteilen (Bestimmung: 16 Stunden Extraktion mit Methanol am 15 Rückfluß) sowie die Tatsache, daß wesentlich weniger Spinnrauch im Düsenbereich bei der Verspinnung entsteht.

Tabelle 4

20 Chemische Daten von freifallenden Fäden

	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel 4
relative Viskosität	2,48 (+ 0,06) ¹	2,24 (- 0,15) ¹
Endgruppen		
Amino- (meq/kg)	43 (- 3)	54 (+ 27)
Carboxyl- (meq/kg)	67 (- 3)	88 (- 4)
Extrakt (%)	1,4 (+ 1,0)	1,8 (+ 1,5)

30

1) Werte in Klammern: Veränderung im Vergleich zu eingesetzten Schnitzeln, bei Vergleichsbeispiel 4 im Vergleich zum Basispolymer ohne TAD.

35 Die Verspinnung und Weiterverarbeitung erfolgte unter den im Beispiel 4 aufgeführten Bedingungen. Das POY hatte eine Feinheit von 52 f 12 dtex, 54 % Höchstzugkraftdehnung und eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 3,8 cN/dtex. Beim Elkometertest wurden im Mittel 7,5 Fehler (Knötchen, Kapillarbrüche, Schlingen)/100 km 40 gefunden.

Nach Verstreckung stellte sich eine Höchstzugkraftdehnung von 35 % und eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 4,2 cN/dtex ein.

45

Tabelle 5

	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel 4
5 Spinnbrüche/100 kg	1,2	4,0
Elkomometer test Fehler/100 km	0,5	7,5
Streckfehler/100 kg	1,8	14,5
10 Schärfefehler/100 km	0,037	> 0,65

Wie Tabelle 5 zu entnehmen ist, weist das erfindungsgemäße Polyamid 6 von Beispiel 4 in allen Verarbeitungsstufen niedrigere Fehlerzahlen auf als das Polyamid 6 von Vergleichsbeispiel 4, bei dem TAD dem Polyamid in Substanz zugemischt wurde.

In Beispiel 4 ist TAD vollständiger/fester im Polyamid verankert als in Vergleichsbeispiel 4. So geht bei Extraktionsprozessen (wie z. B. bei Färbungen) weniger Amin in die wäßrige Phase über.

Nach 1stündiger Extraktion von ohne Präparation aufgespultem POY mit siedendem Wasser am Rückfluß wurden folgende chemische Daten bestimmt:

25

Tabelle 6

		Beispiel 4	Vergleichsbeispiel 4
30 rel. Viskosität	vor Extraktion nach Extraktion Differenz	2,42 2,49 + 0,07	2,20 2,26 + 0,06
35 Amino-Endgruppen (meq/kg)	vor Extraktion nach Extraktion Differenz	42 42 ± 0	55 50 - 5

40 Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, bleibt beim erfindungsgemäßen Polyamid die Anzahl der Amino-Endgruppen vor und nach der Extraktion gleich, wohingegen beim Vergleichsbeispiel nach der Extraktion weniger Amino-Endgruppen vorliegen. Somit geht beim erfindungsgemäßen Polyamid bei der Extraktion weniger Amin in die wäßrige Phase über.

Vergleichsbeispiel 5

Handelsübliches, mit 0,3 % Titandioxid mattiertes Polyamid 6 der relativen Viskosität 2,39, das kein Triacetondiamin enthielt,
5 wurde auf die in Vergleichsbeispiel 2 beschriebene Weise ausgesponnen.

Das POY hatte eine Feinheit von 51 f 12 dtex, eine Höchstzugkraftdehnung von 57 % und eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft
10 von 3,8 cN/ dtex. Nach Kaltverstreckung mit einem Streckverhältnis von 1 : 1,244 wurden die in untenstehender Tabelle 7 aufgeführten Werte für die unbehandelte Probe bestimmt.

Die Belichtung und die Messung der Höchstzugkraftdehnung und
15 Höchstzugkraft erfolgten gemeinsam mit Beispiel 5. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Beispiel 5

20 Caprolactam wurde unter den in Beispiel 4 angegebenen Bedingungen (bei gleichen Ausgangsstoffen und -mengen) polymerisiert, wobei die gleiche Titandioxid-Type wie in Vergleichsbeispiel 5 eingesetzt wurde. Das getrocknete Polyamid hatte eine relative Viskosität von 2,43, einen Amino-Endgruppengehalt von 44 meq/kg und
25 einen Carboxyl-Endgruppengehalt von 71 meq/kg. Der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen betrug 0,36 %.

Die Verspinnung erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 2 beschrieben galettenlos bei 4500 m/min. Das POY hatte eine Feinheit von 51 f
30 12 dtex, eine Höchstzugkraftdehnung von 61 % und eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 4,3 cN/dtex.

Nach Kaltverstreckung mit einem Streckverhältnis von 1 : 1,244 wurden die in untenstehender Tabelle 7 angeführten Werte für die
35 unbehandelte Probe ermittelt.

Die Fäden wurden dann auf Rahmen gewickelt, 28 Tage in einem Xenotest 450-Gerät der Fa. Heraeus, Hanau, belichtet und die Rest-Höchstzugkraftdehnung wie die Rest-Höchstzugkraft nach DIN
40 53834 mit 100 mm Einspannlänge auf einem Zwick UPM 1425 Zugprüfgerät zurückgemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

		Beispiel 5	Vergleichsbeispiel 5
5	Unbehandelte Fäden		
	Feinheit (dtex)	44 f 12	44 f 12
	Höchstzugkraftdehnung (%)	35	39
	Höchstzugkraft (cN)	199	196
10	feinheitsbezogene Höchstzugkraft (cN/dtex)	4,52	4,45
	nach 28 Tagen Belichtung im Xenotest 450		
	Rest-Höchstzugkraftdehnung (%)	23	16
	(=% vom Ausgangswert) (%)	(66)	(41)
15	Rest-Höchstzugkraft (cN)	136	97
	(=% vom Ausgangswert) (%)	(68)	(49)

Tabelle 7 zeigt anschaulich, daß das in Gegenwart von Triaceton-diamin und TiO₂ hergestellte Polyamid (Beispiel 5) eine deutlich verbesserte Lichtstabilität gegenüber einem Vergleichspolymer (Vergleichsbeispiel 5) aufweist, das nur TiO₂ und kein Triaceton-diamin enthält.

25

30

35

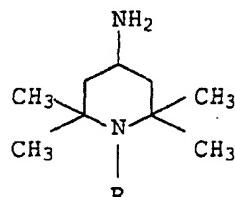
40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bzw. Polykondensation von Ausgangsmonomeren in Gegenwart von mindestens einer Triacetondiamin-Verbindung der Formel

10



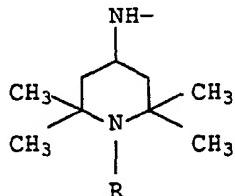
15

durchgeführt wird, wobei R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Alkylgruppen mit 1 bis 18 C-Atomen, oder eine Benzylgruppe bedeutet.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bzw. Polykondensation des weiteren in Gegenwart von mindestens einem Pigment durchgeführt wird.

- 25 3. Inhärent licht- und hitzestabilisiertes Polyamid, gekennzeichnet durch einen an die Polymerkette chemisch gebundenen Aminrest der Formel

30



35

wobei R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

4. Polyamid nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Pigment enthält.

- 40 5. Polyamid nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß es nach einem der Verfahren zur Herstellung von Polyamiden gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 herstellbar, insbesondere hergestellt, ist.

45

6. Polyamid nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,03 bis 0,8 mol-%, vorzugsweise 0,06 bis 0,4 mol-%, des Aminrestes bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen der Polymerkette des Polyamids enthält.

5

7. Verwendung des Polyamids nach einem der Ansprüche 3 bis 6 zur Herstellung von Fäden, Fasern oder Folien.

8. Verfahren zur Herstellung von Fäden auf der Basis von Poly-

10 caprolactam nach einem der Ansprüche 3 bis 6 oder hergestellt nach Ansprüchen 1 oder 2 durch Schnellspinnen bei Abzugsgeschwindigkeiten von mindestens 4000 m/min.

9. Fäden, hergestellt gemäß Anspruch 8.

15

10. Verwendung der gemäß Anspruch 8 hergestellten Fäden zur Herstellung von Fasern und Flächengebilden.

11. Fasern und Flächengebilde, erhältlich durch die Verwendung

20 gemäß Anspruch 10.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No
PCT/EP 95/01349

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K5/3435 C08G69/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 074 871 (SANKYO) 8 October 1971	
A	& DE,A,20 40 975 (SANKYO) 10 February 1972 cited in the application ---	
A	EP,A,0 379 470 (SANDOZ) 25 July 1990	
A	& DE,A,39 32 912 (SANDOZ) 11 April 1991 cited in the application ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 251 (C-1060) 19 May 1993 & JP,A,05 001 223 (SHOWA DENKO KK) 8 January 1993 see abstract ---	
A	DE,A,32 33 951 (HULS) 15 March 1984 ---	
A	DE,A,32 33 953 (HULS) 15 March 1984 ---	
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'B' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

13 September 1995

29.09.1995

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORTIntern. Appl. Application No
PCT/EP 95/01349

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 513 646 (SUMITOMO) 1 April 1983 -----	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Appl. No.

PCT/EP 95/01349

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR-A-2074871	08-10-71	CH-A-	553838	13-09-74
		DE-A-	2040975	10-02-72
		GB-A-	1318559	31-05-73
		NL-A-	7011773	12-07-71
		US-A-	3684765	15-08-72
DE-A-2040975	10-02-72	CH-A-	553838	13-09-74
		FR-A-	2074871	08-10-71
		GB-A-	1318559	31-05-73
		NL-A-	7011773	12-07-71
		US-A-	3684765	15-08-72
EP-A-0379470	25-07-90	DE-A-	3901716	26-07-90
		DE-A-	3901717	26-07-90
		DE-A-	3930089	21-03-91
		EP-A-	0618256	05-10-94
		DE-D-	69007092	07-04-94
		DE-T-	69007092	21-07-94
		WO-A-	9103511	21-03-91
		EP-A-	0461206	18-12-91
		JP-T-	4501881	02-04-92
DE-A-3932912	11-04-91	DE-D-	69007092	07-04-94
		DE-T-	69007092	21-07-94
		WO-A-	9103511	21-03-91
		EP-A-	0461206	18-12-91
		JP-T-	4501881	02-04-92
DE-A-3233951	15-03-84	NONE		
DE-A-3233953	15-03-84	NONE		
FR-A-2513646	01-04-83	JP-C-	1490843	07-04-89
		JP-A-	58057444	05-04-83
		JP-B-	63039014	03-08-88
		DE-A-	3233353	07-04-83
		GB-A-	2107719	05-05-83

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01349

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K5/3435 C08G69/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08K C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 074 871 (SANKYO) 8. Oktober 1971	
A	& DE,A,20 40 975 (SANKYO) 10. Februar 1972 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP,A,0 379 470 (SANDOZ) 25. Juli 1990 & DE,A,39 32 912 (SANDOZ) 11. April 1991 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 251 (C-1060) 19. Mai 1993 & JP,A,05 001 223 (SHOWA DENKO KK) 8. Januar 1993 siehe Zusammenfassung ---	
A	DE,A,32 33 951 (HULS) 15. März 1984 ---	
A	DE,A,32 33 953 (HULS) 15. März 1984 ---	
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,

aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen

Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-

scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13. September 1995

29.09.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Leroy, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 95/01349

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 513 646 (SUMITOMO) 1. April 1983 -----	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01349

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2074871	08-10-71	CH-A- 553838 DE-A- 2040975 GB-A- 1318559 NL-A- 7011773 US-A- 3684765	13-09-74 10-02-72 31-05-73 12-07-71 15-08-72
DE-A-2040975	10-02-72	CH-A- 553838 FR-A- 2074871 GB-A- 1318559 NL-A- 7011773 US-A- 3684765	13-09-74 08-10-71 31-05-73 12-07-71 15-08-72
EP-A-0379470	25-07-90	DE-A- 3901716 DE-A- 3901717 DE-A- 3930089 EP-A- 0618256 DE-D- 69007092 DE-T- 69007092 WO-A- 9103511 EP-A- 0461206 JP-T- 4501881	26-07-90 26-07-90 21-03-91 05-10-94 07-04-94 21-07-94 21-03-91 18-12-91 02-04-92
DE-A-3932912	11-04-91	DE-D- 69007092 DE-T- 69007092 WO-A- 9103511 EP-A- 0461206 JP-T- 4501881	07-04-94 21-07-94 21-03-91 18-12-91 02-04-92
DE-A-3233951	15-03-84	KEINE	
DE-A-3233953	15-03-84	KEINE	
FR-A-2513646	01-04-83	JP-C- 1490843 JP-A- 58057444 JP-B- 63039014 DE-A- 3233353 GB-A- 2107719	07-04-89 05-04-83 03-08-88 07-04-83 05-05-83